

特開平9-291275

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08			C 0 9 K 11/08	B D
11/78	CPB		11/78	CPB
11/80	CPM		11/80	CPM
H 0 1 J 1/63			H 0 1 J 1/63	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-107619

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 近藤 利文

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72) 発明者 森 利雄

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72) 発明者 東 亨

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

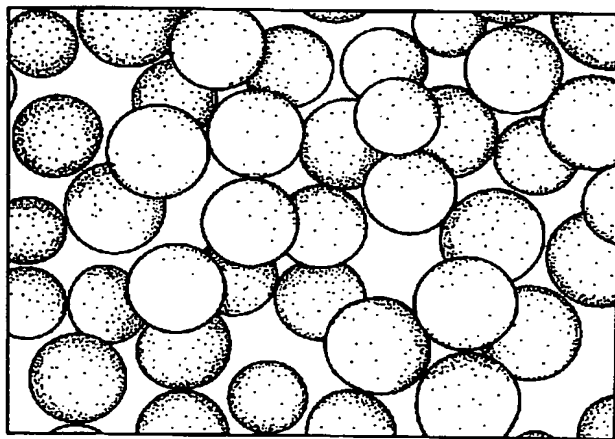
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

## (54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法及び蛍光体

## (57) 【要約】

【課題】 球状の蛍光体粒子の製造方法、及び粒子径が均一でかつ所望の粒子径の蛍光体粒子の製造方法ならびにこの方法で得られた蛍光体を提供する。

【解決手段】  $\text{CeCl}_3$  0.6モル、 $\text{MgCl}_2$  1モル、 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$  5.5モル、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$  0.1モルを硝酸酸性水溶液に溶解し水を加えて全量を1リットルとし、この溶液をドライアイス-アセトン ( $-30^\circ\text{C}$ ) で冷却したヘキサン溶液中に、スプレーで液滴にして滴下して蛍光体原料溶液の球状氷結体を得、この球状氷結体を、減圧装置を用いて0.1Torrに減圧することにより、氷結体中の水分を昇華し蛍光体原料の球状乾燥固体粒子を得る。この球状乾燥固体粒子を電気炉で $\text{N}_2$  : 90体積%、 $\text{H}_2$  : 10体積%の還元雰囲気中1300℃で2時間の分解焼成を行い $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  :  $\text{Tb}$ の球状蛍光体を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の蛍光体原料を、該原料を含む溶液を液滴とする工程と、前記液滴を瞬間的に氷結させる工程と、溶媒成分を昇華によって取り除く工程と、熱処理する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 2】 原料を含む溶液が、蛍光体の母体材料の少なくとも 1 種の原料が含まれている溶液である請求項 1 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3】 原料を含む溶液が、蛍光体と同一組成または熱処理により実質的に蛍光体と同一の組成になる比率で蛍光体原料が含まれている溶液である請求項 1 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の製造方法で作成した球状の蛍光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蛍光ランプ等の照明分野およびディスプレイ等の映像分野などに用いられる蛍光体の製造方法及びその製造方法により得られた球状の蛍光体に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来、蛍光体は、例えば母体となる元素を含んだ化合物と付活剤となる元素を含んだ化合物との混合物を充分混合し、必要に応じて融剤を添加し、所定の温度で焼成することにより得られていた。

【 0 0 0 3 】 しかしながら、この様な従来法によると、得られる蛍光体は、固体-固体、固体-液体-気体等の不均一な反応により形成されるため不規則な形状の微粒子とならざるを得なかった。しかも、粉末として得る場合、粒度分布を必ずしも一様に制御することができず、一定粒度のものを得るためには、更に精密な分級操作等を要していた。

【 0 0 0 4 】 一方、蛍光体は、ほとんどの場合数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  の大きさの粒子が凝集してできた膜体の形で利用される。このため、ある蛍光体から蛍光が発せられても膜外に放出されるまでにはほかの蛍光体粒子に幾度かあたり、その表面で反射を受ける。ここで前述したような従来法により製造された蛍光体だと形状が不均一であるため、この反射が不規則な乱反射となる。

【 0 0 0 5 】 このため、たとえば蛍光灯や陰極線管のように、蛍光膜の内側面から発せられる蛍光を外側面に取れ出す場合、乱反射のために視覚方向への有効な反射を妨げることとなり、輝度の低下の原因となる。また特に陰極線管の場合はコントラストの悪化の原因ともなる。

【 0 0 0 6 】 したがって、粒子の形状が真球に近い蛍光体で且つ粒度分布が均一な蛍光体で構成された膜体を得ることができれば、輝度が向上し、コントラスト等も改善される。また、成膜の際にも容易に最密充填しやすくなり、膜質も良好なものが得られる。

## 【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、粒子の形状が真球に近い蛍光体を得るには、例えば、蛍光体原料を溶融し、この融体をノズルから噴出させて球状にする方法や、高温プラズマにより気中で浮遊状態の蛍光体原料を原料が溶融する温度以上に加熱し球状にする方法などが提案されているが、どちらの方法も従来法よりかなり的高温を必要とするため技術的あるいはコスト的に困難であったり不利であるという問題点があった。

【 0 0 0 8 】 そこで、本発明は真球に近い形状に成形された蛍光体粒子を容易に得ることができる蛍光体の製造方法を提供すること及び前記製法により得られた蛍光体を提供すること第 1 の目的としている。

【 0 0 0 9 】 第 2 の目的は粒子径が均一で且つ所望の粒子径を有し得る球状蛍光体を容易に得ることができる蛍光体の製造方法及び前記製法により得られた蛍光体を提供することである。

## 【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、本発明の蛍光体の製造方法は、少なくとも 1 種の蛍光体原料を、該原料を含む溶液を液滴とする工程と、前記液滴を瞬間的に氷結させる工程と、溶媒成分を昇華によって取り除く工程と、熱処理する工程とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】 前記蛍光体の製造方法に於いては、原料を含む溶液が、蛍光体の母体材料の少なくとも 1 種の原料が含まれている溶液であることが好ましい。また、前記蛍光体の製造方法に於いては、原料を含む溶液が、蛍光体と同一組成または熱処理により実質的に蛍光体と同一の組成になる比率で蛍光体原料が含まれている溶液であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】 本発明の蛍光体は、また、前記記載の製造方法で作成した球状の蛍光体である。この本発明の蛍光体の製造方法によれば真球に近い形状に成形された蛍光体粒子を得ることができる。また、この蛍光体の粒子径は均一でかつ所望の粒子径を有する蛍光体を容易に得ることができる。

## 【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】 本発明の蛍光体の製造方法は、蛍光体の構成成分である元素を含む化合物を溶媒を用いて溶解させ溶液とし、これを液滴状態とし、この液滴を瞬間的に氷結させることにより、液滴は蛍光体構成成分を含んだ状態で表面張力のため球状となり、そのままの状態では氷結されるため球状の氷結体となる。これを例えば含氷晶点以下の圧力に減圧することにより、氷結体中の水分などの溶媒は、融解することなく昇華によって除去される。このためこのあとには、液滴の球形がそのまま保存された乾燥した蛍光体用原料固形物が残る。この球状固形原料粒子を焼成することにより当初の溶液の中に含まれる蛍光体構成成分元素の酸化物などの球状粒子を

得ることができる。

【 0 0 1 4 】ここで、最初に作成する溶液中に蛍光体構成成分に必要な全ての元素を含む場合（但し、酸素は除く）は、以上の操作で目的とする蛍光体を得ることができる。

【 0 0 1 5 】また、最初の溶液中に蛍光体構成元素の全て（但し、酸素は除く）を含まない場合は、ここで作成した球状粒子に他に必要な蛍光体構成成分を加えて焼成することにより球状蛍光体を得ることができる。この方法の場合球状粒子に成形する蛍光体構成元素に蛍光体母

体の基本構成材料を含むことが望ましい。

【 0 0 1 6 】本発明で用いる蛍光体原料とは、蛍光体の主構成成分である母体を構成する元素を含む化合物、蛍光体を構成する付活剤を形成するための元素を含む化合物（例えば酸化物、硫化物、リン酸塩、ハロゲン化物、あるいはこれらの混合物等）、及び必要に応じて用いる融剤等の添加物であって溶液中に溶解可能なものである。

【 0 0 1 7 】本発明で製造される蛍光体としては、特に限定はなく、実質上各種の組成の蛍光体に適用できる。蛍光体について一般的に説明すれば、通常、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩、酸硫化物、タングステン酸塩などの酸化物あるいは酸素酸塩などで構成されている。具体的な代表的な蛍光体の例を挙げると、青色発光蛍光体としては、例えば、ユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_4\text{O}_{11} : \text{Eu}^{2+}$  など)、銀及び銀、アルミニウム付活硫化亜鉛 ( $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ )、セリウム付活ケイ酸イットリウム ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ )、ユーロピウム付活リン酸ストロンチウム ( $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$  など)、自己付活タングステン酸カルシウム ( $\text{CaWO}_4$ ) などが挙げられ、また、緑色発光蛍光体としては、例えば、セリウム、テルビウム付活リン酸ランタン ( $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ )、テルビウム付活アルミン酸セリウムマグネシウム ( $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}^{3+}$ )、セリウム、テルビウム付活ケイ酸イットリウム ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ )、マンガ付活ケイ酸亜鉛 ( $\text{ZnSiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ )、銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛 ( $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ ) などが挙げられ、また、赤色発光蛍光体としては、例えば、ユーロピウム付活酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ )、ユーロピウム付活バナジン酸イットリウム ( $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ )、ユーロピウム付活酸化硫化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ ) などが代表例として挙げられるが、本発明においては何らこれらのもののみに限定されるものではない。これらの具体例は本発明の説明の理解を容易にするために少数の具体例を挙げたものである。

【 0 0 1 8 】前記母体を構成する元素を含む化合物とし

ても、特に限定されるものではないが、代表的な例を挙げると、塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ )、塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ )、塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ )、塩化イットリウム ( $\text{YCl}_3$ )、塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ ) などの塩化物；硝酸セリウム ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ )、硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) 等の硝酸塩；酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 等の酸化物；硫酸アルミニウム ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 等の硫化物；リン酸亜鉛 ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) 等のリン酸塩などの無機化合物のほか、例えば、酢酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ )、アルミニウムアセチルアセトネート ( $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Al}$ )、酢酸バリウム ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ )、ギ酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ )、酢酸マグネシウム ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ ) などの有機金属化合物も使用できる。

【 0 0 1 9 】また、付活剤を形成するための元素を含む化合物としても、特に限定されるものではないが、代表的な例を挙げると、酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、酸化テルビウム ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ )、塩化セリウム ( $\text{CeCl}_3$ )、炭酸マンガ (  $\text{MnCO}_3$  )、硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4$ ) などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】付活剤は、蛍光体の母体に意図的に添加される微量の不純物元素といえるものであり、蛍光体は、その組成の上から純粋な状態で発光する純粋形と付活剤が存在して、初めて発光する不純物形とに大別される。一般に付活剤と母体との組み合わせによって色々な特性が発現される不純物形の方が多く利用されている。

【 0 0 2 1 】また、必要に応じて用いられる融剤としては、通常アルカリ金属やアルカリ土類金属のハロゲン化物、炭酸塩や蛍光体を構成する元素のハロゲン化物、炭酸塩等で焼成温度より融点の低いものなどが用いられる。

【 0 0 2 2 】特に限定されるものではないが、融剤の代表的な例を挙げると、塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ )、ヨウ化カリウム ( $\text{KI}$ )、ヨウ化ナトリウム ( $\text{NaI}$ )、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ )、フッ化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ )、リン酸マグネシウムアンモニウム ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ) などが挙げられる。

【 0 0 2 3 】これらの蛍光体原料を溶解させる溶媒としては、例えば水、アルコール、ケトン、エステル等を用いることができる。尚、ここで水とは例えば硝酸、塩酸、硫酸などを含む酸性水も含まれる意味である。これらの溶媒は原料化合物の種類に応じてそれを溶解できるものを選んで用いればよい。アルコール、ケトン、エステル等は、低級の炭素原子数のもので特に表面張力の大きいものが好ましく用いられる。これらの有機溶媒は、例えば前述した原料が前述のような有機金属化合物の場合などに好適に用いられる。そのほか、有機金属化合物

でなくとも塩化物やアンモニウム塩などの場合にはアルコール、ケトン、エステル等に溶解するものもある。溶媒としては前述した様に溶解する対象化合物の種類にもよるが、水または前記酸性水で溶解し得る化合物の場合には、一般的には水または前記酸性水が好ましく用いられる。

【0024】本発明においては上記蛍光体構成元素の少なくとも1種類以上を含む化合物（蛍光体母体の基本構成元素を含むのが望ましい）の溶液を作成する。また2種類以上の蛍光体原料を含む溶液を作成するときは、それぞれの蛍光体原料の元素比を、得ようとする蛍光体中の元素比と同じになるように調製する。但し、酸素については、分解焼成によって導入されるので、酸素の元素比率は厳密に考慮しなくてよい。この場合、溶液中の蛍光体原料は、例えばイオンの状態で存在し各イオンは完全に均一な混合状態となる。

【0025】次に、前記の蛍光体原料を含む溶液を、ノズルやスプレー等を用いて液滴を作り、この液滴を瞬間的に氷結させる。瞬間的に氷結させるには、ドライアイス（ $-78.5^{\circ}\text{C}$ ）や液体窒素（ $-196^{\circ}\text{C}$ ）、ドライアイス-アセトンの組み合わせ（約 $-30^{\circ}\text{C}$ ）等を利用することができる。原料の種類や溶媒の種類によって異なるので、特に限定するものではないが、瞬間的に氷結させるには、一応の目安としては約 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却するのが好ましい。また、瞬間的に氷結させるのは、液滴が表面張力により球状となるがその球状のままの形状を維持するためと、2種類以上の蛍光体原料を含む溶液の場合は各蛍光体原料の溶解度曲線がそれぞれ異なった温度係数をもつので得られる氷結体の組成が不均一にならない様にするためである。すなわち、急冷をすることにより液滴中の濃度変動を小さくすることができ均一な混合状態のままの球状氷結体を得られる。

【0026】次に、前記の球状氷結体を減圧装置を用いて氷結体中に含まれる蛍光体原料化合物の固体粒子と溶液系の含水晶点より低い圧力に減圧する。この操作を行うことにより氷結体中の溶液成分は、昇華によって除去され、そのあとには蛍光体原料の乾燥した固体粒子が球状の形状のままに残る。

【0027】この後、最初に作成した溶液の中に目的とする蛍光体に必要とする蛍光体構成成分の全てを含む場合には、前記の球状乾燥粒子をそのまま加熱して分解焼成することにより球状蛍光体粒子を得ることができる。一方、最初に作成した溶液の中に目的とする蛍光体に必要とする蛍光体構成成分の一部しか含まない場合には、前記の球状乾燥粒子に蛍光体構成に必要な他の成分を加えて加熱分解焼成を行うことにより球状蛍光体粒子を得ることができる。分解焼成を行う温度としては、原料の種類によって異なるので、特に限定するものではないが、通常 $800\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度が採用される。

【0028】前記の本発明による蛍光体の製造方法では、得られる球状蛍光体粒子の粒径は、氷結させる液の濃度や液滴の作成方法によって変えることができ、また、粒径の分布は極めて均一なものを得ることができる。液滴中の原料化合物の濃度によって得られる球状蛍光体粒子の粒径をコントロールする場合には、通常、液滴中の原料化合物の濃度を高くすると粒径は大きくなり、濃度が低くなるにしたがって粒径は小さくなる傾向にある。

【0029】

【実施例】以下、具体的実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1

以下に示す方法で、緑色蛍光体 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ の合成を行った。尚、前記組成式に於いては、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ が母体を構成する金属元素であり、 $\text{Tb}$ が付活剤を構成する金属元素であることを示しており、いずれも蛍光体中では酸化物として存在する。

【0030】まず蛍光体原料として、 $\text{CeCl}_3$  0.6モル、 $\text{MgCl}_2$  1モル、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  5.5モル、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$  0.1モルを硝酸酸性水溶液（濃度0.1規定）に溶解し水を加えて全量を1リットルとした。次にこの溶液をドライアイス-アセトン（ $-30^{\circ}\text{C}$ ）で冷却したヘキサン溶液中に、スプレーを用いて液滴を作り滴下した。この操作で蛍光体原料溶液の球状氷結体を得られた。次に球状氷結体をヘキサン溶液から取り出し、減圧装置を用いて0.1Torrに減圧した。この操作で球状氷結体中の水分が昇華し蛍光体原料の球状乾燥固体粒子を得た。次にこの球状乾燥固体粒子を電気炉で $\text{N}_2$  :  $\text{H}_2$  : 90体積%、 $\text{H}_2$  : 10体積%の還元雰囲気中 $1300^{\circ}\text{C}$ で2時間の分解焼成を行った。以上の操作により $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ の球状蛍光体を得られた。

#### 【0031】実施例2

以下に示す方法で、緑色蛍光体 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ の合成を行った。実施例1と同じ蛍光体原料を同量硝酸酸性水溶液に溶解し水を加えて全量を2リットルとした。以下実施例1と同様の操作を行い $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ の球状蛍光体を得た。

#### 【0032】実施例3

以下に示す方法で、緑色蛍光体 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ の合成を行った。まず蛍光体原料の、 $\text{MgCl}_2$  1モル、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  5.5モルを硝酸酸性水溶液（濃度0.1規定）に溶解し水を加えて1リットルとした。以下実施例1と同様の操作を行いマグネシウムとアルミニウムの混合球状乾燥塩を得た。これに $\text{CeCl}_3$  0.6モルと $\text{Tb}_2\text{O}_3$  0.8モルを混合後実施例1と同様の分解焼成を行った。以上の操作で $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ の球状蛍光体を得られた。尚、 $\text{CeCl}_3$  と $\text{Tb}_2\text{O}_3$  は、粉末固体で添加しているが、これらは付活剤として添加され、母体材料となるマグネシウムとアルミニ

ウムの混合球状乾燥塩に比べて微量であり、しかも、母体材料となる球状固体粒子の骨格にドーブされるような状態で球状固体粒子の中に取り込まれていくと考えられ、得られる蛍光体粒子の球状形状には影響がなく、良好な球状の蛍光体を得られた。

#### 【 0 0 3 3 】 実施例 4

以下に示す方法で、赤色蛍光体  $Y_2O_3 : Eu$  の合成を行った。蛍光体原料として、 $Y_2O_3$  1 モル、 $Eu_2O_3$  0.04 モルを硝酸酸性水溶液（濃度 0.1 規定）に溶解し水を加えて全量を 1 リットルとした。以下実施例 1 と同様の操作を行い蛍光体原料の球状乾燥塩を得た。次に大気雰囲気中 1300℃ で 2 時間の分解焼成を行った。以上の操作により  $Y_2O_3 : Eu$  の球状蛍光体を得た。

#### 【 0 0 3 4 】 実施例 5

以下に示す方法で、青色蛍光体  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$  の合成を行った。蛍光体原料として、 $BaCl_2$  0.9 モル、 $MgCl_2$  1 モル、 $Al_2(NO_3)_6$  8 モル、 $Eu_2O_3$  0.05 モルを硝酸酸性水溶液（濃度 0.1 規

定）に溶解し水を加えて全量を 1 リットルとした。以下実施例 1 と同様の操作を行い  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$  の球状蛍光体を得た。

【 0 0 3 5 】 上記実施例 1、2、3、4、5 で得た蛍光体の形状、形状比、大きさ、分布の標準偏差を表 1 に示す。また、上記実施例 1 により得た  $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb$  蛍光体の電子顕微鏡写真（倍率 750 倍）を模写した図を図 1 に示す。

【 0 0 3 6 】 表 1 に示す本発明の実施例で得た蛍光体の形状データおよび図 1 に示す  $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb$  蛍光体の電子顕微鏡写真を模写した図より明らかなように、本発明によれば真球に近い形状の蛍光体粒子で粒子径が均一な蛍光体を得られることが分かる。また、最初に作成する溶液の濃度を調製することにより、所望の粒子径を有する球状蛍光体を得られることも明かである。

#### 【 0 0 3 7 】

#### 【 表 1 】

	蛍光体の種類	形状	形状比	大きさ (μm)	分布の標準偏差
実施例 1	$CeMgAl_{11}O_{19} : Tb$	球	1~1.2	20	0.20
実施例 2	$CeMgAl_{11}O_{19} : Tb$	球	1~1.2	15	0.25
実施例 3	$CeMgAl_{11}O_{19} : Tb$	球	1~1.2	20	0.20
実施例 4	$Y_2O_3 : Eu$	球	1~1.2	30	0.30
実施例 5	$BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$	球	1~1.2	25	0.25

【 0 0 3 8 】 ここで、表 1 でいう形状比とは、得られた蛍光体の（最長直径）／（最短直径）で表される比であり、この値が 1 に近いほど真球になる。尚、以上の説明では、 $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $Y_2O_3 : Eu$  の 3 種の蛍光体の例で説明したが、本発明は前記 3 種類の蛍光体に限るものではなく、他の蛍光体についてもほぼ同様に実施可能である。

【 0 0 3 9 】 また、蛍光体原料、液滴作成方法、瞬間氷結方法、溶媒昇華方法等も上記実施例に限られるものではない。

#### 【 0 0 4 0 】

【 発明の効果 】 以上のように本発明は、蛍光体原料を含む溶液を液滴とし瞬間的に氷結した後、溶媒成分を昇華

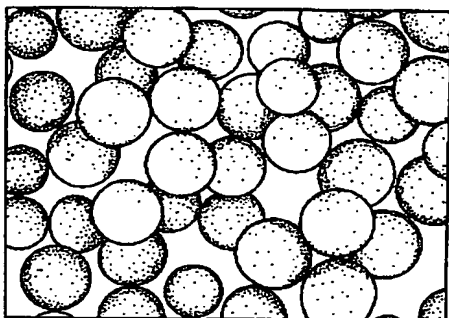
によって取り除き、次いで熱処理を行うことにより真球に近い形状の蛍光体粒子を製造することができる。また粒子径が均一で且つ所望の粒子径を有し得る蛍光体を製造することができる。また蛍光体原料の混合状態が均一となるため蛍光体の輝度の向上が図れることも期待できる。

【 0 0 4 1 】 また、本発明で得た蛍光体を用いて蛍光膜を構成した場合に輝度の向上やコントラストの改善も図れる。

#### 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の実施例 1 において本発明方法により製造した  $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb$  蛍光体の電子顕微鏡写真（750 倍）を模写した図。

【図 1】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 J 29/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 J 29/20